

38
JP2004149517

Publication Title:

**NON-RESONATING TWO-PHOTON ABSORPTION COMPOUND,
NON-RESONATING TWO-PHOTON EMISSION COMPOUND, METHOD FOR
INDUCING NON-RESONATING TWO-PHOTON ABSORPTION, AND METHOD
FOR CAUSING NON-RESONATING TWO-PHOTON EMISSION**

Abstract:

Abstract of JP2004149517

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic material absorbing two photons in high efficiency, i.e. having a large two-photon absorption cross-section.

SOLUTION: The non-resonating two-photon absorption compound demonstrates non-resonating two-photon absorption in an intermolecular associated state. The non-resonating two-photon absorption compound is a cyanine dye, a merocyanine dye, an oxonol dye or a compound expressed by general formula (1).

COPYRIGHT: (C)2004,JPO Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(10) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-149517

(P2004-149517A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F1	テーマコード (参考)
C07C 48/68	C07C 48/688	2K002
C07C 255/34	C07C 255/34	4C056
C07C 309/14	C07C 309/14	4H006
C07D 263/56	C07D 263/56	4H048
C07D 277/64	C07D 277/64	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-337029 (P2003-337029)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成15年8月29日 (2003. 8. 29)		富士写真フイルム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-293720 (P2002-293720)		神奈川県南足柄市中沼210番地
(32) 優先日	平成14年10月7日 (2002. 10. 7)	(74) 代理人	100105647
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474
			弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100103589
			弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343
			弁理士 横田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非共鳴2光子吸収化合物、非共鳴2光子発光化合物及びそれによる非共鳴2光子吸収誘起方法及び発光発生方法

(57) 【要約】

【課題】 効率良く2光子を吸収する、すなわち2光子吸収断面積の大きな有機材料を提供する。

【解決手段】 分子間会合状態にて非共鳴2光子吸収を行う非共鳴2光子吸収化合物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子間会合状態にて非共鳴 2 光子吸収を行うことを特徴とする非共鳴 2 光子吸収化合物。

【請求項 2】

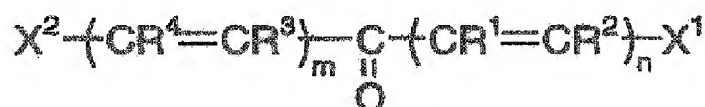
請求項 1 記載の化合物がシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素または下記一般式 (1) により表される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の非共鳴 2 光子吸収化合物、

一般式 (1)

【化 1】

10

一般式 (1)



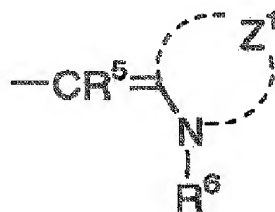
式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよい。 n および m はそれぞれ独立に 0～4 の整数を表し、 n および m が 2 以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一でもそれぞれ異なってもよい。ただし、 n 、 m 同時に 0 となることはない。 X^1 および X^2 は独立に、アリール基、ヘテロ環基、または一般式 (2) で表される基を表す。

20

一般式 (2)

【化 2】

一般式 (2)



30

式中、 R^5 は水素原子または置換基を表し、 R^6 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、 Z^1 は 5 または 6 員環を形成する原子群を表し、縮環していてもよい。

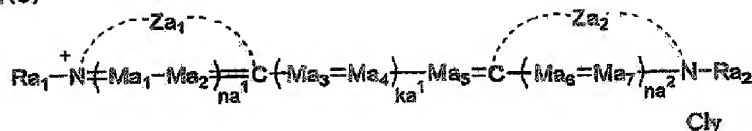
40

【請求項 3】

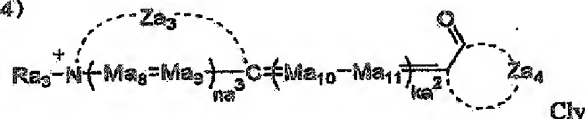
前記シアニン色素が下記一般式 (3) により、メロシアニン色素が下記一般式 (4) により、オキソノール色素が一般式 (5) により表されることを特徴とする、請求項 2 記載の非共鳴 2 光子吸収化合物。

【化 8】

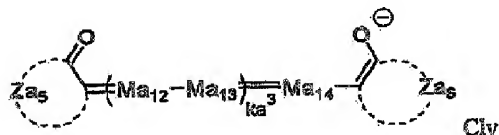
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



一般式(3)～(5)中、Za₁、Za₂及びZa₃はそれぞれ5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、Za₄、Za₅及びZa₆はそれぞれ5員または6員環を形成する原子群を表わす。Ra₁、Ra₂及びRa₃はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。

Ma₁～Ma₁₄はそれぞれ独立にメチン基を表わし、置換基を有していても良く、他のメチン基と環を形成しても良い。na¹、na²及びna³はそれぞれ0または1であり、ka¹、及びka²はそれぞれ0～8の整数を表わす。ka¹が2以上の時、複数のMa₃、Ma₄は同じでも異なってもよく、ka³が2以上の時、複数のMa₁₂、Ma₁₃は同じでも異なってもよい。ka²は0～8の整数を表わし、ka²が2以上の時、複数のMa₁₀、Ma₁₁は同じでも異なってもよい。

Clは電荷を中和するイオンを表わし、γは電荷の中和に必要な数を表わす。

【請求項4】

前記非共鳴2光子吸収化合物の分子間会合状態における2光子吸収断面積δが1000GM以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の共鳴2光子吸収化合物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかで表される化合物であり、2光子発光することとを特徴とする非共鳴2光子発光化合物。

【請求項6】

請求項1～4のいずれかで表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して2光子吸収を誘起することとを特徴とする非共鳴2光子吸収誘起方法。

【請求項7】

前記の照射するレーザー光の波長が400～1000nmであることを特徴とする請求項6記載の非共鳴2光子吸収誘起方法。

【請求項8】

請求項5で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴2光子吸収を誘起し、発光を発生させることを特徴とする発光発生方法。

【請求項9】

請求項1～4のいずれかに記載の非共鳴2光子吸収化合物を含む2光子吸収光記録材料。

【請求項10】

請求項1～4のいずれかに記載の非共鳴2光子吸収化合物を含む2光子吸収3次元ポリウムディスプレイ。

【請求項11】

請求項1～4のいずれかに記載の非共鳴2光子吸収化合物を含む2光子吸収光造形組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非線形光学効果を発現する材料に関し、特に非共鳴2光子吸収断面積が大きく、非共鳴2光子吸収により生成した励起状態からの発光効率の大きな有機非線形光学材料に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

一般に、非線形光学効果とは、印加する光電場の2乗、3乗あるいはそれ以上に比例する非線形な光学応答のことであり、印加する光電場の2乗に比例する2次の非線形光学効果としては、第二高調波発生(SHG)、光整流、フォトリフラクティブ効果、ポッケルス効果、パラメトリック増幅、パラメトリック発振、光和周波混合、光差周波混合などが知られている。また印加する光電場の3乗に比例する3次の非線形光学効果としては第三高調波発生(THG)、光カー効果、自己誘起屈折率変化、2光子吸収などが挙げられる

20

【0003】

これらの非線形光学効果を示す非線形光学材料としてはこれまでに多数の無機材料が見出されてきた。ところが無機物においては、所望の非線形光学特性や、素子製造のために必要な諸物性を最適化するためのいわゆる分子設計が困難であることから実用するのは非常に困難であった。一方、有機化合物は分子設計により所望の非線形光学特性の最適化が可能であるのみならず、その他の諸物性のコントロールも可能であるため、実用の可能性が高く、有望な非線形光学材料として注目を集めている。

【0004】

近年、有機化合物の非線形光学特性の中でも3次の非線形光学効果が注目されており、その中でも特に、非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光が注目を集めている。2光子吸収とは、化合物が2つの光子を同時に吸収して励起される現象であり、化合物の(線形)吸収帯が存在しないエネルギー領域で2光子の吸収が起こる場合を非共鳴2光子吸収という。また、非共鳴2光子発光とは、非共鳴2光子吸収により生成した励起分子が、その励起状態の放射活過程において発する発光をいう。なお、以下の記述において特に明記しなくても2光子吸収および2光子発光とは非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光を指す。

30

【0005】

ところで、非共鳴2光子吸収の効率は印加する光電場の2乗に比例する(2光子吸収の2乗特性)。このため、2次元平面にレーザーを照射した場合においては、レーザースポットの中心部の電界強度の高い位置のみで2光子の吸収が起こり、周辺部の電界強度の弱い部分では2光子の吸収は全く起こらない。一方、3次元空間においては、レーザー光をレンズで集光した焦点の電界強度の大きな領域でのみ2光子吸収が起こり、焦点から外れた領域では電界強度が弱いために2光子吸収が全く起こらない。印加された光電場の強度に比例してすべての位置で励起が起こる線形吸収に比べて、非共鳴2光子吸収では、この2乗特性に由来して空間内部の1点のみで励起が起こるため、空間分解能が著しく向上する。通常、非共鳴2光子吸収を誘起する場合には、化合物の(線形)吸収帯が存在する波長領域よりも長波でかつ吸収の存在しない、近赤外領域の短パルスレーザーを用いることが多い。化合物の(線形)吸収帯が存在しない、いわゆる透明領域の近赤外光を用いるため、励起光が吸収や散乱を受けずに試料内部まで到達でき、非共鳴2光子吸収の2乗特性

40

50

のために試料内部の1点を極めて高い空間分解能で励起できるため、非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光は生体組織の2光子造影や2光子フォトダイナミックセラピー(PDT)などの応用面で期待されている。また、非共鳴2光子吸収、2光子発光を用いると、入射した光子のエネルギーよりも高いエネルギーの光子を取り出せるため、波長変換デバイスという観点からアップコンバージョンレーズングに関する研究も報告されている。【0006】

効率よく2光子発光やアップコンバージョンレーズングを示す有機化合物として、いわゆるスチルバソリウム誘導体が知られている(He, G. S. et al., APPL. PHYS. LETT. 1995, 67, 3703[非特許文献1]、He, G. S. et al., APPL. PHYS. LETT. 1995, 67, 2433[非特許文献2]、He, G. S. et al., APPL. PHYS. LETT. 1996, 68, 8549[非特許文献3]、He, G. S. et al., J. APPL. PHYS. 1997, 81, 2529[非特許文献4]、Prasad, P. N. et al., Nonlinear Optics 1999, 21, 89[非特許文献5]、Ren, Y. et al., J. Mater. Chem. 2000, 10, 2025[非特許文献6]、Xhou, G. et al., Jpn. J. APPL. PHYS. 2001, 40, 1250[非特許文献7])。また、ある特定の構造を有するスチルバソリウム化合物の2光子発光を用いた種々の応用例はWO9709043[特許文献1]に記載されている。【0007】

非共鳴2光子発光を利用して生体組織の造影、フォトダイナミックセラピー、アップコンバージョンレーズング等の応用を行う場合、用いる有機化合物の2光子吸収効率(2光子吸収断面積)および2光子吸収により生じた励起状態からの発光効率は高いことが必要である。同一の有機化合物を用いて2倍の2光子発光強度を得るためには、2光子吸収の2乗特性のために4倍の励起光強度が必要になる。ところが、過度に強いレーザー光を照射すると、例えば生体組織の光損傷を招いたり、また2光子発光色素そのものが光劣化を起こしてしまふ可能性が高くなるため望ましくない。従って、弱い励起光強度で強い2光子発光を得るためには、効率よく2光子吸収を行い2光子発光を発する有機化合物の開発が必要である。スチルバソリウム誘導体の2光子発光効率は、実際的な使用に対しては未だ十分な性能を満たしていない。【0008】

このため、近年の高度情報化社会に伴ない、究極の高密度、高容量記録媒体として、8次元光記録媒体が俄然注目されてきている。8次元光記録媒体は、8次元(膜厚)方向に何十、何百層ものビット記録を重ねること、従来の2次元記録媒体の何十、何百倍もの超高密度、超高容量記録を達成しようとするものである。8次元光記録媒体を提供するためには、8次元(膜厚)方向の任意の場所にアクセスして書き込みできなければならないが、その手段として、2光子吸収材料を用いる方法が有力である。

また、医療分野では、脳や耳のように8次元に複雑に入り組んだ部位により的確な治療を施すために、メガネなしで自然な立体を多人数で観察することができ8次元ディスプレイや8次元光造形が望まれており、そのための有力な手段として2光子吸収を用いた8次元ボリュームディスプレイや8次元光造形組成物が期待されている。【0009】

しかしながら、8次元光記録媒体、8次元ボリュームディスプレイ、光造形組成物共、実用化のためには高速記録技術が必要となり、記録速度は2光子吸収断面積に比例するため、2光子吸収効率が低い公知の2光子吸収化合物を用いる場合は実用的な材料、システムが提案できず、2光子吸収断面積の極めて大きい化合物の開発が強く望まれている。

【非特許文献1】He, G. S. et al., APPL. PHYS. LETT. 1995年, 67巻, 3703頁

【非特許文献2】He, G. S. et al., APPL. PHYS. LETT. 1995年, 67巻, 2433頁

【非特許文献3】He, G. S. et al., APPL. PHYS. LETT. 1996年, 68巻, 8549頁

【非特許文献4】He, G. S. et al., J. APPL. PHYS. 1997, 81巻, 2529頁

【非特許文献5】Prasad, P. N. et al., Nonlinear Optics 1999年, 21巻, 89頁

【非特許文献6】Ren, Y. et al., J. Mater. Chem. 2000年, 10巻, 2025頁

【非特許文献7】Zhou, G. et al., Jpn. J. APPL. PHYS. 2001年, 40巻, 1250頁

【特許文献1】国際公開第9709048号パンフレット

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上に述べたように、非共鳴2光子吸収および非共鳴2光子発光を利用すると、極めて高い空間分解能を特徴とする種々の応用が可能であるが、現時点で利用可能な2光子発光化合物では、2光子吸収能が低く、また2光子発光効率も悪いため、2光子吸収および2光子発光を誘起する励起光源としては非常に高出力のレーザーが必要である。

【0010】

本発明の目的は、効率良く2光子を吸収する有機材料、すなわち2光子吸収断面積の大きな有機材料を提供すること、および発光強度の大きな2光子発光を示す有機材料を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

発明者らの鋭意検討の結果、高い2光子吸収断面積には2光子吸収部位同士の相互作用が有効なことを突き止め、その実現のためには分子間会合の利用が有効であることを見出した。

よって、本発明の上記目的は、下記的手段により達成された。

(1) 分子間会合状態にて非共鳴2光子吸収を行うことを特徴とする化合物。

(2) (1)記載の化合物がシアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素または下記一般式(1)にて表されることを特徴とする(1)記載の化合物。

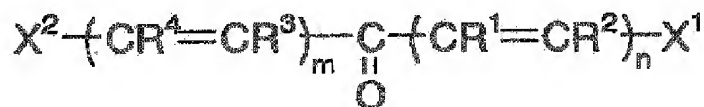
一般式(1)

30

【0012】

【化1】

一般式(1)



40

【0013】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、または置換基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうちのいくつかが互いに結合して環を形成してもよい。 n および m はそれぞれ独立に0~4の整数を表し、 n および m のそれぞれが2以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一でもそれぞれ異なってもよい。ただし、 n 、 m 同時に0となることはない。 X^1 および X^2 はそれぞれ独立に、アリール基、ヘテロ環基、または一般式(2)で表される基を表す。

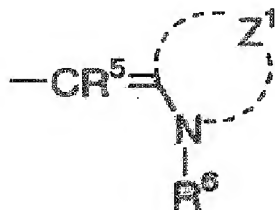
一般式(2)

【0014】

50

【化2】

一般式(2)



10

【0015】

式中、 R^5 は水素原子または置換基を表し、 R^6 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、 Z^1 は5または6員環を形成する原子群を表す。

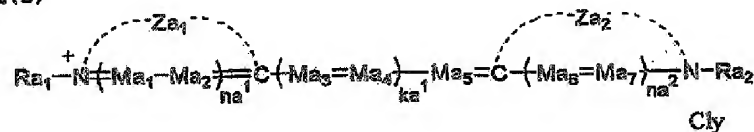
(3) (2) にて、シアニン色素が下記一般式(3)にて、メロシアニン色素が下記一般式(4)にて、オキソノール色素が一般式(5)にて表されることを特徴とする、(2)記載の非共鳴2光子吸収化合物。

【0016】

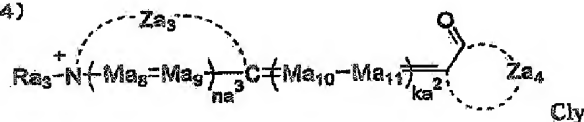
20

【化3】

一般式(3)

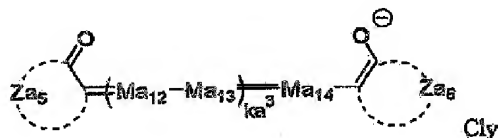


一般式(4)



30

一般式(5)



40

【0017】

一般式(3)～(5)中、 Za_1 、 Za_2 及び Za_3 はそれぞれ5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、 Za_4 、 Za_5 及び Za_6 はそれぞれ5員または6員環を形成する原子群を表わす。 Ra_1 、 Ra_2 及び Ra_3 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。

$Ma_1 \sim Ma_{14}$ はそれぞれ独立にメチン基を表わし、置換基を有していても良く、他のメチン基と環を形成しても良い。 na^1 、 na^2 及び na^3 はそれぞれ0または1であり、 ka^1 、及び ka^3 はそれぞれ0～3の整数を表わす。 ka^1 が2以上の時、複数の Ma_3 、 Ma_4 は同じでも異なってもよく、 ka^3 が2以上の時、複数の Ma_{12} 、 Ma_{13} は同じでも異なってもよい。 ka^2

50

は0～8の整数を表わし、 ka^2 が2以上の時、複数の Ma_{10} 、 Ma_{11} は同じでも異なってもよい。

CIは電荷を中和するイオンを表わし、 γ は電荷の中和に必要な数を表わす。

(4) 一般式(8)で表されるシアニン色素にて、 Σa_1 または Σa_2 から形成される環の少なくとも一方がベンゾオキサゾール環またはベンゾイミダゾール環であることを特徴とする(8)記載の非共鳴2光子吸収化合物。

(5) 一般式(8)で表されるシアニン色素にて、 Σa_1 または Σa_2 から形成される環の少なくとも一方がベンゾオキサゾール環であることを特徴とする(4)記載の非共鳴2光子吸収化合物。

(6) 一般式(8)で表されるシアニン色素にて、 Σa_1 または Σa_2 から形成される環とどちらもベンゾオキサゾール環であることを特徴とする(5)記載の非共鳴2光子吸収化合物。 10

(7) (1)記載の化合物がシアニン色素または一般式(1)にて表されることを特徴とする(2)～(8)記載の化合物。

(8) (1)記載の化合物がシアニン色素であることを特徴とする(7)記載の化合物。

(9) (1)記載の化合物が一般式(1)にて表されることを特徴とする(2)記載の化合物。

(10) 一般式(1)で表される化合物において、 R^1 と R^3 が連結して環を形成することを特徴とする(2)、(7)、または(9)記載の化合物。

(11) 一般式(1)で表される化合物において、 R^1 と R^3 が連結して、カルボニル基と共にシクロペンタノン環を形成することを特徴とする(10)記載の化合物。 20

(12) 一般式(1)で表される化合物において、 X^1 、 X^2 がアリール基であることを特徴とする(2)、(7)、(9)、(10)または(11)記載の化合物。

(13) 一般式(1)で表される化合物において、 X^1 、 X^2 が4位にアミノ基が置換したアリール基であることを特徴とする(12)記載の化合物。

(14) 一般式(1)で表される化合物において、 X^1 、 X^2 が一般式(2)で表され、 R^6 はアルキル基であり、 Σ^1 で形成される環が、インドレニン環、アザインドレニン環、ヒラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環のいずれかで表されることを特徴とする(2)、(7)、(9)、(10)または(11)記載の化合物。 30

(15) 一般式(1)で表される化合物において、 X^1 、 X^2 が一般式(2)で表され、 R^6 はアルキル基であり、 Σ^1 で形成される環が、インドレニン環、アザインドレニン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環のいずれかで表されることを特徴とする(14)記載の化合物。

(16) (1)～(15)で表される化合物であり、分子間会合状態にて2光子吸収断面積 σ が1000 GHz以上であることを特徴とする(1)～(15)記載の非共鳴2光子吸収化合物。

(17) (1)～(15)で表される化合物であり、分子間会合状態にて2光子吸収断面積 σ が5000 GHz以上であることを特徴とする(16)記載の非共鳴2光子吸収化合物。

(18) (1)～(17)記載で、2光子発光することを特徴とする化合物。 40

(19) (1)～(17)記載の化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して2光子吸収を誘起することを特徴とする非共鳴2光子吸収誘起方法。

(20) (1)～(18)で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長でかつ400～1000 nmのレーザー光を照射して2光子吸収を誘起することを特徴とする非共鳴2光子吸収誘起方法。

(21) (1)～(18)で表される化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長でかつ400～800 nmのレーザー光を照射して2光子吸収を誘起することを特徴とする非共鳴2光子吸収誘起方法。

(22) (18)記載の化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー 50

光を照射して非共鳴2光子吸収を誘起し、生成した励起状態から発光を発生させることを特徴とする非共鳴2光子発光発生方法。

(28)(1)～(18)記載の化合物を溶液状態にて使用する方法。

(24)(1)～(18)記載の化合物を膜状態にて使用する方法。

(25)(1)～(24)記載の化合物を含む2光子吸収光記録材料。

(26)(1)～(24)記載の化合物を含む2光子吸収3次元光記録材料。

(27)(1)～(24)記載の化合物を含む2光子吸収3次元ホリウムディスプレイ

(28)(1)～(24)記載の化合物を含む2光子吸収光造形組成物。

【発明の効果】

10

【0018】

本発明の化合物の分子間会合状態を用いることで、従来よりもはるかに強い非共鳴2光子吸収及び2光子発光を示す非共鳴2光子吸収発光材料を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に、本発明の非共鳴2光子吸収を行う化合物について詳しく説明する。

なお、本発明において、特定の部分を「基」と称した場合には、特に断りの無い限りは、一種以上の（可能な最多数までの）置換基で置換されていても、置換されていなくても良いことを意味する。例えば、「アルキル基」とは置換または無置換のアルキル基を意味する。また、本発明における化合物に使用できる置換基は、どのような置換基でも良い。

20

また、本発明において、特定の部分を「環」と称した場合、あるいは「基」に「環」が含まれる場合は、特に断りの無い限りは単環でも縮環でも良く、置換されていても置換されていなくても良い。

例えば、「アリール基」はフェニル基でもナフテル基でも良く、置換フェニル基でも良い。

【0020】

本発明の化合物は分子間会合状態にて非共鳴2光子吸収を行うことを特徴とする化合物である。

色素発色団同士が特定の空間配置に、共有結合又は配位結合、あるいは種々の分子間力（水素結合、ファン・デル・ワールス力、クーロン力等）などの結合力によって固定されている状態を、一般的に会合（又は凝集）状態と称している。本発明の化合物は分子間会合状態を取ることで、分子間力によって固定されている状態である。

30

【0021】

参考のため、以下に会合体の説明を行う。会合体については、例えばジェイムス（James）編「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」（The Theory of the Photographic Process）第4版、マクミラン出版社、1977年、第8章、第218～222頁、及び小林孝嘉著「J会合体（J Aggregates）」ワールド・サイエンティフィック・パブリッシング社（World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.）、1998年刊）などに詳細な説明がなされている。

モノマーとは単量体を意味する。会合体の吸収波長の観点では、モノマー吸収に対して、吸収が短波長にシフトする会合体をH会合体（2量体は特別にダイマーと呼ぶ）、長波長にシフトする会合体をJ会合体と呼ぶ。

40

【0022】

会合体の構造の観点では、レンガ積み会合体において、会合体のずれ角が小さい場合はJ会合体と呼ばれるが、ずれ角が大きい場合はH会合体と呼ばれる。レンガ積み会合体については、ケミカル・フィジックス・レター（Chemical Physics Letters）、第8巻、第183頁（1970年）に詳細な説明がある。また、レンガ積み会合体と同様な構造を持つ会合体として梯子または階段構造の会合体がある。梯子または階段構造の会合体については、Zeitsschrift für Physikalisches Chemie、第49巻、第824頁、（1941年）に詳細な説明がある。

50

【0023】

また、レンガ積み会合体以外を形成するものとして、矢はず（Herringbone）構造をとる会合体（矢はず会合体と呼ぶことができる）などが知られている。

矢はず（Herringbone）会合体については、チャールズ・ライヒ（Charles Reich）著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photographic Science and Engineering）第18巻、第3号、第335頁（1974年）に記載されている。矢はず会合体は、会合体に由来する2つの吸収極大を持つ。

【0024】

分子間会合状態を取っているかどうかは、前記の通りモノマー状態からの吸収（吸収 λ_{max} 、 ϵ 、吸収形）の変化により確認することができる。

本発明の化合物を溶液系及び膜系どちらで用いる場合であっても、希薄溶液のモノマー状態の吸収から変化した場合は分子間会合状態であると定義することができる。

本発明の化合物は会合により短波長化（H会合）しても長波長化（J会合）してもその両方でもいずれでも良いが、J会合を形成することがより好ましい。

【0025】

化合物の分子間会合状態は様々な方法に形成することができる。

例えば溶液系では、ゼラチンのようなマトリックスを添加した水溶液（例えばゼラチン0.5wt%・化合物 10^{-4} M水溶液）、KClのような塩を添加した水溶液（例えばKCl5%・化合物 2×10^{-5} M水溶液）に化合物を溶かす方法、良溶媒に化合物を溶かしておいて後から貧溶媒を加える方法（例えばDMF-水系、クロロホルム-トルエン系等）等が挙げられる。

また膜系では、ポリマー分散系、アモルファス系、結晶系、LB膜系等の方法が挙げられる。

さらに、バルクまたは微粒子（ $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ サイズ）半導体（例えばハロゲン化銀、酸化チタン等）、バルクまたは微粒子金属（例えば金、銀、白金等）に吸着、化学結合、または自己組織化させることにより分子間会合状態を形成させることもできる。カラー銀塩写真における、ハロゲン化銀結晶上のシアニン色素J会合吸着による分光増感はこの技術を利用したものである。

分子間会合に関与する化合物数は2個であっても、非常に多くの化合物数であっても良い。

【0026】

本発明の分子間会合状態にて非共鳴2光子吸収を行うことを特徴とする化合物は好ましくは色素である。ここで色素とは、可視光領域（400~700nm）に吸収の一部を有する化合物に対する総称である。

本発明における前記色素としてはいかなるものでも良いが、例えば、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、ステリル色素、メロシアニン色素、8核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリールイデン色素、アントラキノ色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエー色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、または金属錯体色素が挙げられる。

【0027】

好ましくは、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、ステリル色素、メロシアニン色素、8核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、オキソノール色素、スクアリウム色素、アリールイデン色素、トリフェニルメタン色素

、キサンテン色素、ボルフィリン色素、フタロシアニン色素、または金属錯体色素が挙げられ、より好ましくはシアニン色素、ヘミシアニン色素、ストレプトシアニン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、8核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、オキソノール色素、スクアリウム色素、アリーリデン色素等、メチン色素が挙げられ、さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、またはオキソノール色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

【0028】

これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F. M. Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレティッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds Cyanine Dyes and Related Compounds)」, ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D. M. Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds Special Topics in heterocyclic chemistry)」, 第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッドズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd. Ed. vol. IV, Part B, 1977刊、第15章、第869から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、などに記載されている。

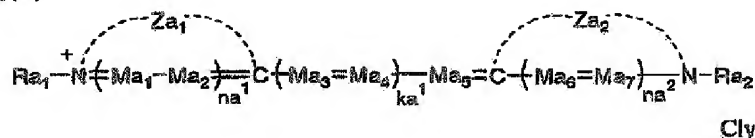
【0029】

本発明の化合物がシアニン色素の時、好ましくは下記一般式(3)にて表わされる。

【0030】

【化4】

一般式(3)



【0031】

式中、 Σa_1 及び Σa_2 は各々5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、これらはさらにベンゼン環、ベンゾフラン環、ビリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環などで縮環されていてもよい。

Ra_1 及び Ra_2 は各々、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素原子数（以下C数という）1～20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、8-スルホプロピル、4-スルホブチル、8-メチル-8-スルホプロピル、2'-スルホベンジル、カルボキシメチル、5-カルボキシベンチル）、アルケニル基（好ましくはC数2～20、例えば、ビニル、アリル）、アリール基（好ましくはC数6～20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、8-メチルフェニル、1-ナフチル）、ヘテロ環基（好ましくはC数1～20、例えば、ビリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ）を表し、好ましくは水素原子、アルキル基、スルホアルキル基を表し、より好ましくはアルキル基またはスルホアルキル基を表す。

$\text{Ma}_1 \sim \text{Ma}_7$ は各々メチン基を表わし、置換基を有していてもよく、置換基として好ましくは例えばC数1～20のアルキル基（例えば、メチル、エチル、i-プロピル）、ハロゲン原子（例えば、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素）、ニトロ基、C数1～20のアルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ）、C数6～26のアリール基（例えば、フェニル、2-ナフチル）、C数0～20のヘテロ環基（例えば、2-ビリジル、3-ビリジル）、C数6～

20のアリールオキシ基（例えば、フェノキシ、1ナフトキシ、2ナフトキシ）、C数1～20のアシルアミノ基（例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、C数1～20のカルボモイル基（例えばN、N-ジメチルカルボモイル）、スルホ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、C数1～20のアルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基などが挙げられる。また、他のメチン基と環を形成してもよく、もしくは助色団と環を形成することもできる。好ましくは無置換、エチル基置換、メチル基置換のメチン基である。

na^1 及び na^2 は0または1であり、好ましくは0である。 ka^1 は0から8までの整数を表わす。好ましくは0から2までの整数であり、より好ましくは1又は2である。 ka^1 が2以上の時、 Ma_3 、 Ma_4 は同じでも異なってもよい。

CIは電荷を中和するイオンを表わし、Yは電荷の中和に必要な数を表わす。

10

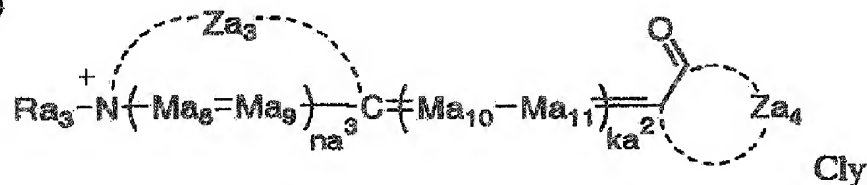
【0032】

本発明の化合物がメロシアン色素の時、好ましくは下記一般式（4）で表わされる。

【0033】

【化5】

一般式(4)



20

【0034】

式中、 Za_3 は5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、これらはさらにベンゼン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、ピロール環、インドール環、チオフェン環などで縮環されていてもよい。 Za_4 は酸性核を形成する原子群を表わす。 Ra_3 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基（以上好ましい例は Ra_1 、 Ra_2 に同じ）を表わす。 $Ma_3 \sim Ma_{11}$ は各々メチン基を表わす（好ましい例は $Ma_1 \sim Ma_7$ に同じ）。 na^3 は0または1である。 ka^2 は0から8までの整数を表わし、好ましくは0から4の整数を表し、より好ましくは1～8である。

30

ka^2 が2以上の時、 Ma_{10} 、 Ma_{11} は同じでも異なってもよい。

CIは電荷を中和するイオンを表わし、Yは電荷の中和に必要な数を表わす。

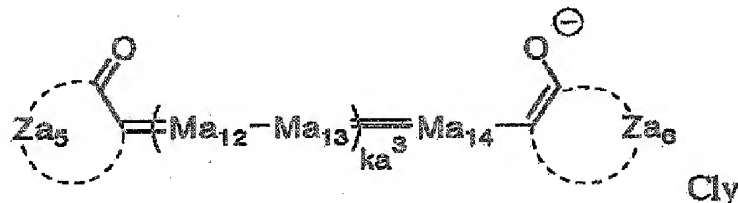
【0035】

本発明の色素がオキソノール色素の時、好ましくは下記一般式（5）で表わされる。

【0036】

【化6】

一般式(5)



40

【0037】

50

式中、 Σa_5 及び Σa_6 は各々酸性核を形成する原子群を表わす。 $Ma_1 \sim Ma_4$ は各々メチン基を表わす（以上好ましい例は $Ma_1 \sim Ma_7$ に同じ）。 ka^3 は 0 から 3 までの整数を表わし、好ましくは 0 から 2 の整数を表し、より好ましくは 1 または 2 を表す。 ka^3 が 2 以上の時、 Ma_{12} 、 Ma_{13} は同じでも異なってもよい。

Cl は電荷を中和するイオンを表わし、 γ は電荷の中和に必要な数を表わす。

【0088】

Σa_1 、 Σa_2 及び Σa_3 としては炭素数 3 ～ 25 のオキサソール核（例えば、2-8-メチルオキサソリル、2-8-エチルオキサソリル、2-8、4-ジエチルオキサソリル、2-8-メチルペンソオキサソリル、2-8-エチルペンソオキサソリル、2-8-スルホアロピルペンソオキサソリル、2-8-メチルチオエチルペンソオキサソリル、2-8-メトキシエチルペンソオキサソリル、2-8-スルホアロピルペンソオキサソリル、2-8-メチル- β -ナフトオキサソリル、2-8-メチル- α -ナフトオキサソリル、2-8-スルホアロピル- β -ナフトオキサソリル、2-8-スルホアロピル- β -ナフトオキサソリル、2-8-（ β -ナフトキシエチル）ペンソオキサソリル、2-8、5-ジメチルペンソオキサソリル、2-6-クロロ-8-メチルペンソオキサソリル、2-5-アロモ-8-メチルペンソオキサソリル、2-8-エチル-5-メトキシペンソオキサソリル、2-5-フェニル-8-スルホアロピルペンソオキサソリル、2-5-（4-アロモフェニル）-8-スルホアロピルペンソオキサソリル、2-8-ジメチル-5、6-ジメチルチオペンソオキサソリル、2-8-スルホアロピルオキサソリル、2-8-スルホアロピル- γ -ナフトオキサソリル、2-8-エチル- α -ナフトオキサソリル、2-5-クロロ-8-エチル- α -ナフトオキサソリル、2-5-クロロ-8-エチルペンソオキサソリル、2-5-クロロ-8-スルホアロピルペンソオキサソリル、2-5、6-ジクロロ-8-スルホアロピルペンソオキサソリル、2-5-アロモ-8-スルホアロピルペンソオキサソリル、2-8-エチル-5-フェニルペンソオキサソリル、2-5-（1-ピロリル）-8-スルホアロピルペンソオキサソリル、2-5、6-ジメチル-8-スルホアロピルペンソオキサソリル、2-8-エチル-5-スルホペンソオキサソリルなどが挙げられる）、炭素数 3 ～ 25 のチアソール核（例えば、2-8-メチルチアソリル、2-8-エチルチアソリル、2-8-スルホアロピルチアソリル、2-8-スルホアロピルチアソリル、2-8、4-ジメチルチアソリル、2-8、4、4-トリメチルチアソリル、2-8-カルボキシエチルチアソリル、2-8-メチルペンソチアソリル、2-8-エチルペンソチアソリル、2-8-アロピルペンソチアソリル、2-8-スルホアロピルペンソチアソリル、2-8-スルホアロピルペンソチアソリル、2-8-メチル- β -ナフトチアソリル、2-8-スルホアロピル- γ -ナフトチアソリル、2-8-（1-ナフトキシエチル）ペンソチアソリル、2-8、5-ジメチルペンソチアソリル、2-6-クロロ-8-メチルペンソチアソリル、2-6-ヨード-8-エチルペンソチアソリル、2-5-アロモ-8-メチルペンソチアソリル、2-8-エチル-5-メトキシペンソチアソリル、2-5-フェニル-8-スルホアロピルペンソチアソリル、2-5-（4-アロモフェニル）-8-スルホアロピルペンソチアソリル、2-8-ジメチル-5、6-ジメチルチオペンソチアソリル、2-5-クロロ-8-エチルペンソチアソリル、2-5-クロロ-8-スルホアロピルペンソチアソリル、2-8-エチル-5-ヨードペンソチアソリルなどが挙げられる）、炭素数 3 ～ 25 のイミダソール核（例えば、2-1、3-ジエチルイミダソリル、2-1、3-ジメチルイミダソリル、2-1-メチルペンソイミダソリル、2-1、3、4-トリエチルイミダソリル、2-1、3-ジエチルペンソイミダソリル、2-1、3、5-トリメチルペンソイミダソリル、2-6-クロロ-1、3-ジメチルペンソイミダソリル、2-5、6-ジクロロ-1、3-ジエチルペンソイミダソリル、2-1、3-ジスルホアロピル-5-シアノ-6-クロロペンソイミダソリル、2-5、6-ジクロロ-8-エチル-1-スルホアロピルペンソイミダソリル、2-5-クロロ-6-シアノ-1、3-ジエチルペンソイミダソリル、2-5-クロロ-1、3-ジエチル-6-トリフルオロメチルペンソイミダソリルなどが挙げられる）、炭素数 10 ～ 80 のインドレニン核（例えば、3、3-ジメチル-1-ベンチル

インドレニン、8, 8, -ジメチル-1-スルホアロピルインドレニン、5-カルボキシ-1, 3, 3-トリメチルインドレニン、5-カルバモイル-1, 3, 3-トリメチルインドレニン、1, 3, 3, -トリメチル-4, 5-ベンゾインドレニンなどが挙げられる）、炭素数9~25のキノリン核（例えば、2-1-メチルキノリル、2-1-エチルキノリル、2-1-メチル6-クロロキノリル、2-1, 8-ジエチルキノリル、2-1-メチル-6-メチルチオキノリル、2-1-スルホアロピルキノリル、4-1-メチルキノリル、4-1-ベンチルキノリル、4-1-スルホエチルキノリル、4-1-メチル-7-クロロキノリル、4-1, 8-ジエチルキノリル、4-1-メチル-6-メチルチオキノリル、4-1-スルホアロピルキノリルなどが挙げられる）、炭素数8~25のセレンナール核（例えば、2-3-メチルベンゾセレンナール核などが挙げられる）、炭素数6~25のビリジン核（例えば、2-ビリジール核などが挙げられる）などが挙げられ、さらに他にチアゾリン核、オキサゾリン核、セレンナール核、テルラゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、イミダゾリン核、イミダゾ[4, 5-キヌキサリン]核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、またはビリミジン核を挙げることができる。

これらは置換されても良く、置換基として好ましくは例えばアルキル基（例えばメチル、エチル、アロピル）、ハロゲン原子（例えば、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素）、ニトロ基、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ）、アリール基（例えば、フェニル）、ヘテロ環基（例えば2-ビリジール、8-ビリジール、1-ピロリル、2-チエニル）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、カルバモイル基（例えばN, N-ジメチルカルバモイル）、スルホ基、スルホアミド基（例えばメタンスルホアミド）、スルファモイル基（例えばN-メチルスルファモイル）、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、シアノ基などが挙げられる。

好ましくは、オキサゾール核、イミダゾール核、またはチアゾール核である。これらの複素環はさらに縮環されていてもよい。縮環する環としてはベンゼン環、ベンゾフラン環、ビリジン環、ピロール環、インドール環、チオフエン環等が挙げられる。

一般式(3)のシアニン色素にて Σa_1 または Σa_2 が形成される環の少なくとも一方がベンゾオキサゾール環またはベンゾイミダゾール環であることが好ましく、少なくとも一方がベンゾオキサゾール環であることがより好ましく、共にベンゾオキサゾール環であることがさらに好ましい。

その際、ベンゾオキサゾール環上の置換基として好ましくは、メチル基、塩素、臭素、フェニル基、1-ピロリル基、スルホ基などが挙げられる。

【0039】

Σa_4 、 Σa_5 、 Σa_6 は各々酸性核を形成するのに必要な原子群を表わし、James 編、The Theory of the Photographic Process、第4版、マクミラン社、1977年、第198頁により定義される。具体的には、2-ピラゾロン-5-オン、ピラゾリジン-8, 5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2または4-チオヒダントイン、2-イミダゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2, 4-ジオン、イソローゲニン、ローゲニン、インゲン-1, 3-ジオン、チオフエン-3-オン、チオフエン-3-オン-1, 1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダゾリウム、5, 7-ジオキソ-6, 7-ジヒドロチアゾロ[3, 2-a]ビリミジン、8, 4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1, 3-ジオキササン-4, 6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クマリン-2, 4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド[1, 2-a]ビリミジン-1, 3-ジオン、ピラゾロ[1, 5-b]キナゾロン、ピラゾロピリドン、8-ジシアノメチリデニル-8-フェニルアロピオニトリルなどの核が挙げられる。

好ましくは、ヒダントイン、ローゲニン、バルビツール酸、2-オキサゾリン-5-オン、または8-ジシアノメチリデニル-8-フェニルアロピオニトリルである。

【0040】

シアニン発色団、メロシアニン発色団またはオキソノール発色団の具体例としては、F. M. Harmer 著、Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds, John & Wiley & Sons, New York, London, 1964 年刊に記載のものが挙げられる。

【0041】

シアニン色素、メロシアニン色素の一般式は、米国特許第5,840,694号第21及び22頁の(XI)、(XII)に示されているもの（ただしn12、n15の数は限定せず、0以上の整数（好ましくは0～4の整数）とする）が好ましい。

【0042】

また、本発明の化合物は下記一般式(1)にて表されることも好ましい。

【0043】

一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、置換基として好ましくは、アルキル基（好ましくはC数1～20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、8-スルホプロピル、4-スルホブチル、3-メチル-8-スルホプロピル、2'-スルホベンジル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル）、アルケニル基（好ましくはC数2～20、例えば、ビニル、アリル）、シクロアルキル基（好ましくはC数3～20、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、アリール基（好ましくはC数6～20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル）、ヘテロ環基（好ましくはC数1～20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリジン、ピペリジン、モルホリノ）である。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 として好ましくは水素原子またはアルキル基である。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 のうちのいくつか（好ましくは2つ）が互いに結合して環を形成してもよい。特に、 R^1 と R^3 が結合して環を形成することが好ましく、その際カルボニル炭素原子と共に形成する環が6員環または5員環または4員環であることが好ましく、5員環または4員環であることがより好ましく、5員環であることが最も好ましい。

【0044】

一般式(1)において、nおよびmはそれぞれ独立に0～4の整数を表し、好ましくは1～4の整数を表す。ただし、n、m同時に0となることはない。

nおよびmが2以上の場合、複数個の R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一でもそれぞれ異なってもよい。

【0045】

X^1 および X^2 は独立に、アリール基（好ましくはC数6～20、好ましくは置換アリール基（例えば置換フェニル基、置換ナフチル基、置換基の例として好ましくは $H_{Ar1} \sim H_{Ar7}$ の置換基と同じ）であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基が置換したアリール基を表し、さらに好ましくはアルキル基、アミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アシルアミノ基が置換したアリール基を表し、最も好ましくは4位にジアリールアミノ基またはジアリールアミノ基が置換したフェニル基を表す。その際複数の置換基が連結して環を形成しても良く、形成する好ましい環としてピロリジン環が挙げられる）、ヘテロ環基（好ましくはC数1～20、好ましくは3～8員環、より好ましくは5または6員環、例えばピリジル、チエニル、フリル、チアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピロリル、インドリル、カルバゾリル、フェノチアジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリノ、より好ましくはインドリル、カルバゾリル、ピロリル、フェノチアジン、ヘテロ環は置換していても良く、好ましい置換基は前記アリール基の際の例と同じ）、または一般式(2)で表される基を表す。

【0046】

一般式(2)中、 R^5 は水素原子または置換基（好ましい例は $R^1 \sim R^4$ と同じ）を表し、好ましくは水素原子またはアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

R^6 は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、またはヘテロ環基（これら

10

20

30

40

50

の置換基の好ましい例は $R^1 \sim R^4$ と同じ)を表し、好ましくはアルキル基(好ましくはC数1~8のアルキル基)である。

【0047】

X^1 は5または6員環を形成する原子群を表す。

形成されるヘテロ環として好ましくは、インドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、イミダゾール環、チアジアゾール環、キノリン環、またはピリジン環であり、より好ましくはインドレニン環、アザインドレニン環、ピラゾリン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、チアゾリン環、ベンゾオキサゾール環、オキサゾール環、オキサゾリン環、ベンゾイミダゾール環、チアジアゾール環、またはキノリン環であり、最も好ましくは、インドレニン環、アザインドレニン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、またはベンゾイミダゾール環である。

X^1 により形成されるヘテロ環は置換基を有しても良く、置換基として好ましくは、アルキル基(好ましくはC数1~20、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、n-ペンチル、ベンジル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、カルボキシメチル、5-カルボキシペンチル)、アルケニル基(好ましくはC数2~20、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、1, 3-ブタジエニル)、シクロアルキル基(好ましくはC数3~20、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、アリール基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニル、2-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、3-メチルフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(好ましくはC数1~20、例えば、ピリジル、チエニル、フリル、チアフリル、イミダフリル、ピラフリル、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン)、アルキニル基(好ましくはC数2~20、例えば、エチニル、2-プロピニル、1, 3-ブタジイニル、2-フェニルエチニル)、ハロゲン原子(例えば、F、Cl、Br、I)、アミノ基(好ましくはC数1~20、例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、アシル基(好ましくはC数1~20、例えば、アセチル、ベンゾイル、サリチロイル、ヒパロイル)、アルコキシ基(好ましくはC数1~20、例えば、メトキシ、エトキシ、シクロヘキシルオキシ)、アリールオキシ基(好ましくはC数6~20、例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ)、アルキルチオ基(好ましくはC数1~20、例えば、メチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(好ましくはC数6~20、例えば、フェニルチオ、4-クロロフェニルチオ)、アルキルスルホニル基(好ましくはC数1~20、例えば、メタンスルホニル、ブタンスルホニル)、アリールスルホニル基(好ましくはC数6~20、例えば、ベンゼンスルホニル、パラトルエンスルホニル)、カルバモイル基(好ましくはC数1~20、例えば、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル)、アシルアミノ基(好ましくはC数1~20、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、イミノ基(好ましくはC数2~20、例えばフタルイミノ)、アシルオキシ基(好ましくはC数1~20、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、またはアルコキシカルボニル基(好ましくはC数2~20、例えば、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル)であり、より好ましくは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、カルバモイル基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0048】

X^1 および X^2 として好ましくはアリール基または一般式(2)で表される基で表され、より好ましくは4位にジアルキルアミノ基またはジアリールアミノ基が置換したアリール基または一般式(2)で表される基で表される。

【0049】

本発明の分子間会合状態にて非共鳴2光子吸収を行う化合物としては、シアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素または一般式(1)にて表される化合物が好ましいが、より好ましくはシアニン色素または一般式(1)で表される化合物である。

その際、非共鳴2光子吸収断面積(効率)の絶対値においては一般式(1)で表される

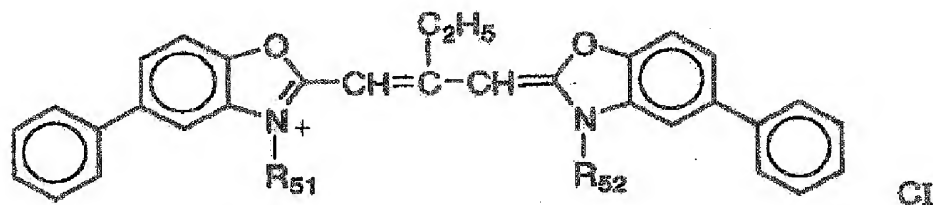
化合物の方がより好ましく、非共鳴2光子吸収断面積の分子間会合形成によるエンハンスメントにおいてはシアニン色素の方がより好ましい。

【0050】

以下に、本発明で用いられる、分子間会合状態にて非共鳴2光子吸収を行う化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

【化7】

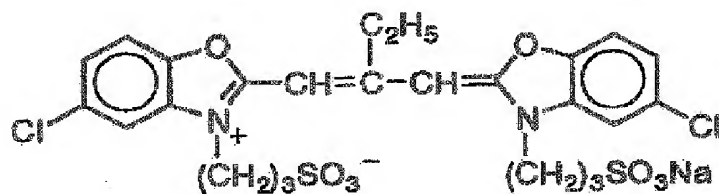


10

	R ₅₁	R ₅₂	Cl
D-1	$-(CH_2)_3SO_3^-$	$-(CH_2)_3SO_3^-$	Na ⁺
D-2	$-(CH_2)_2SO_3^-$	$-(CH_2)_2SO_3^-$	$HN^+ \text{ (benzene ring)}$
D-3	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	I ⁻
D-4	$-(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$	$-(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$	(Br ⁻) ₃

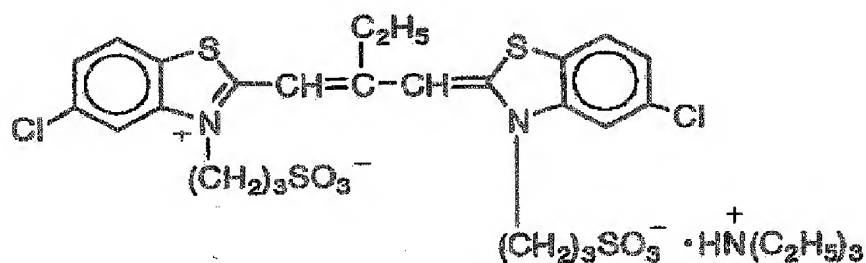
20

D-5



80

D-6



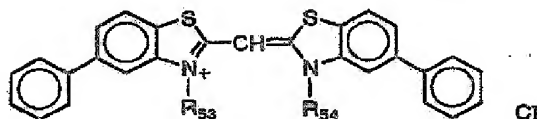
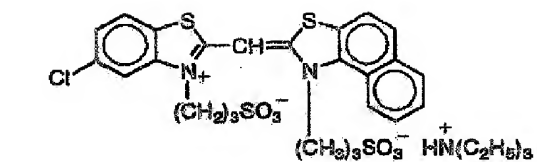
40

50

【 0 0 5 2 】

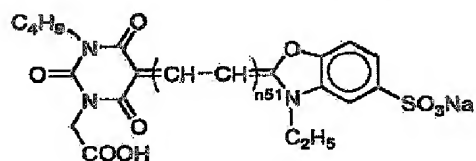
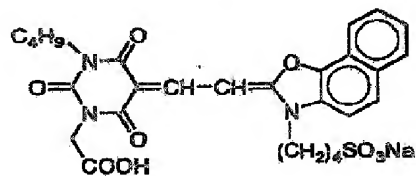
【 化 8 】

D-7



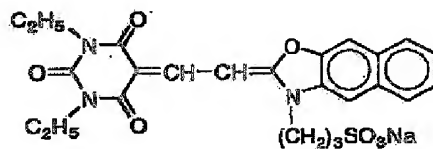
	R ₅₃	R ₅₄	Cl
D-8	$-(CH_2)_3SO_3^-$	$-(CH_2)_3SO_3^-$	$HN(C_2H_5)_3^+$
D-9	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	$CH_3-C_6H_4-SO_3^-$
D-10	$-(CH_2)_4NH-\overset{+}{N}H_2$	$-(CH_2)_4NH-\overset{+}{N}H_2$	$(Br^-)_3$

D-11



	n51
D-12	1
D-13	2

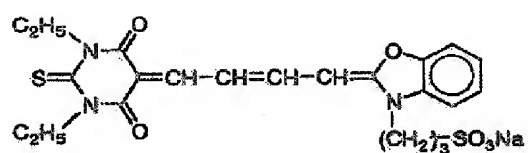
D-14



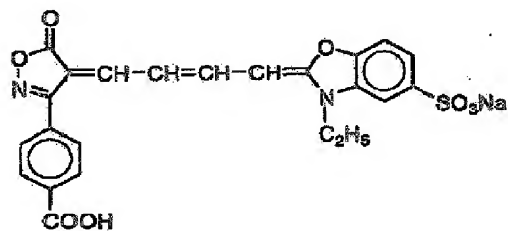
【 0 0 5 8 】

【化 9】

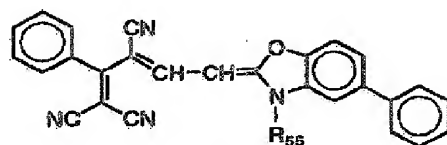
D-15



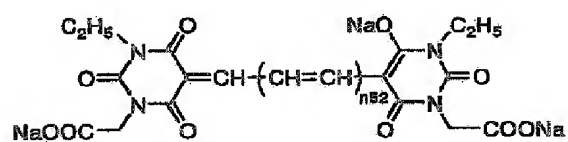
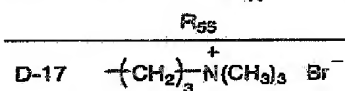
D-16



10



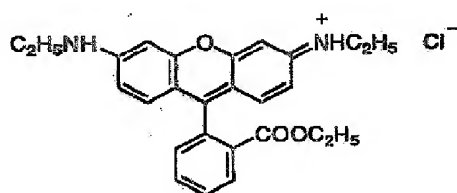
20



	n52
D-19	1
D-20	2

30

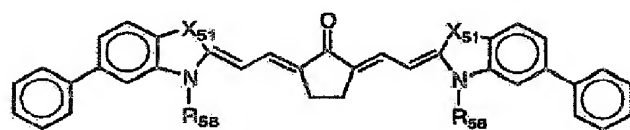
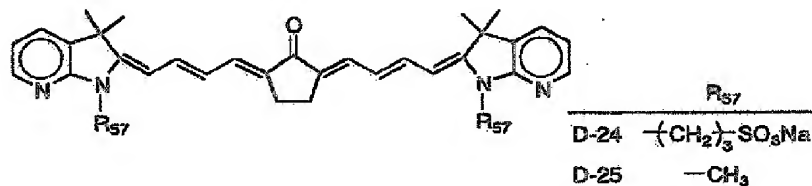
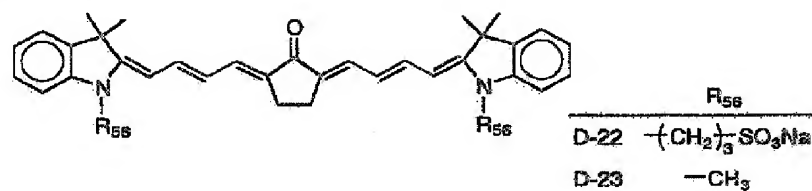
D-21



40

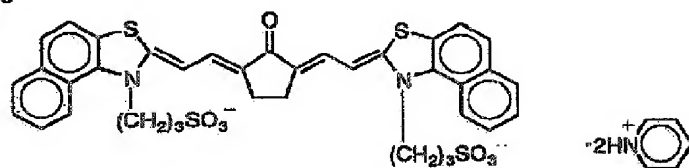
【 0 0 5 4 】

[化 10]

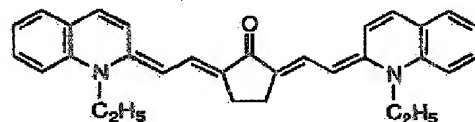


	X_{51}	R_{58}
D-26	S	$-CH_3$
D-27	S	$-(CH_2)_3SO_3^-$ HN^+
D-28	O	$-(CH_2)_3SO_3^-$ HN^+
D-29	O	$-(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$ Br^-

D-30



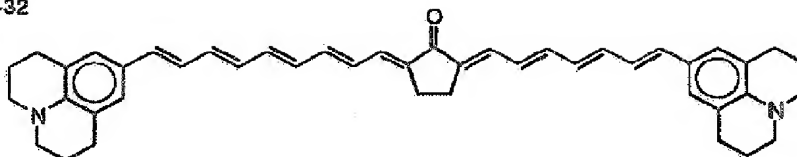
D-31



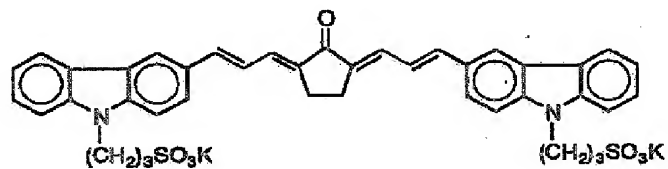
[0 0 5 5]

【化 1 1】

D-32

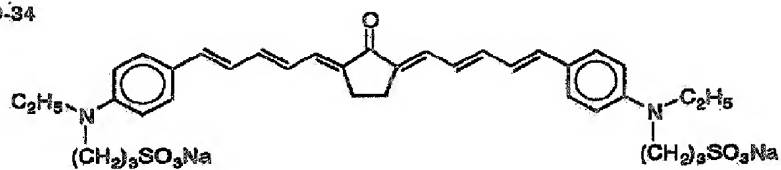


D-33



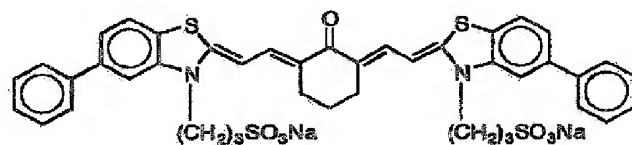
10

D-34

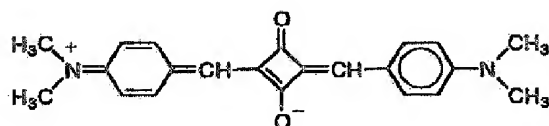


20

D-35

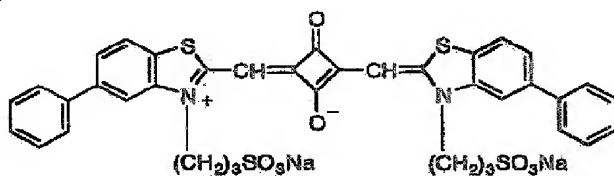


D-36



30

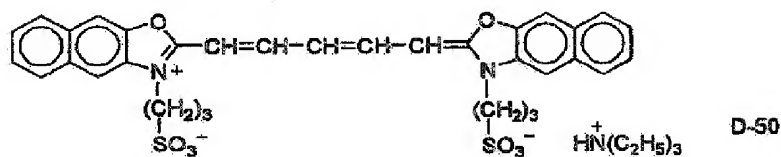
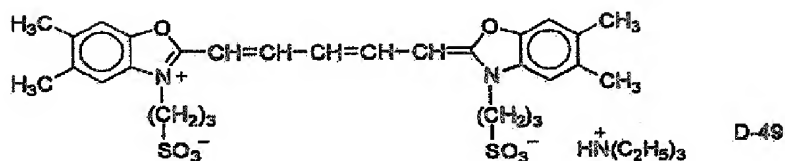
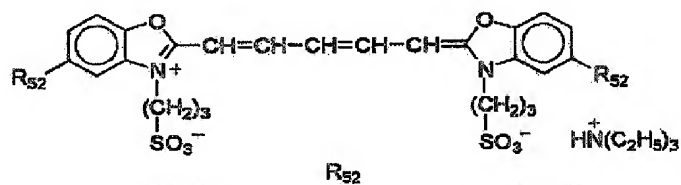
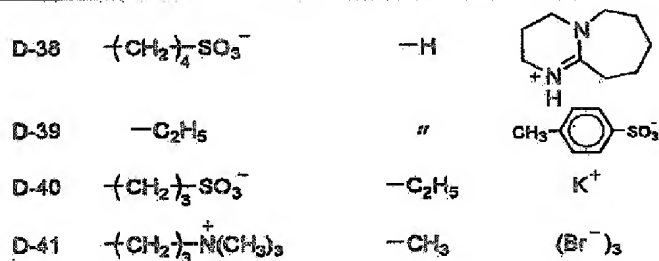
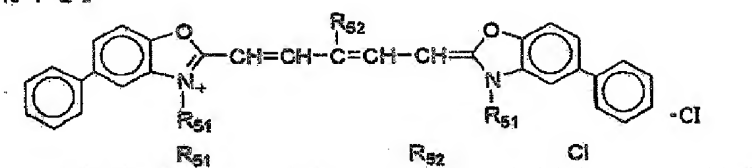
D-37



40

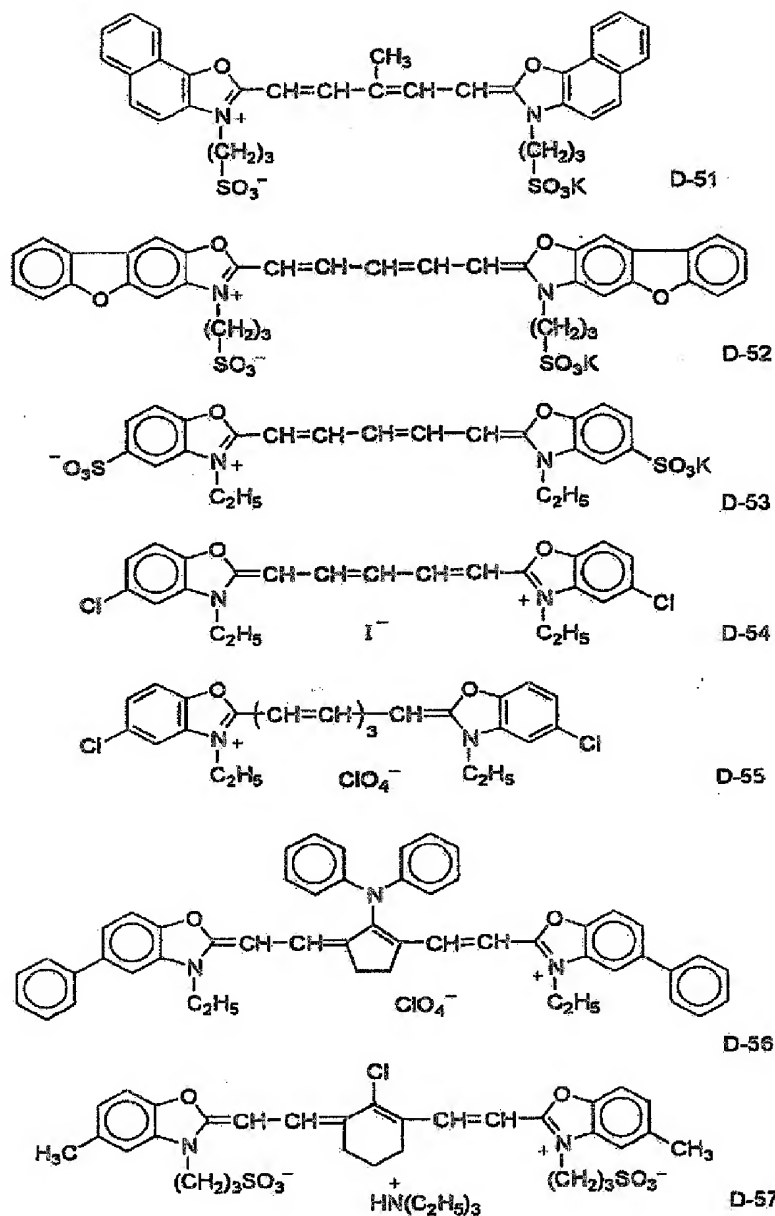
【 0 0 5 6 】

【化 12】



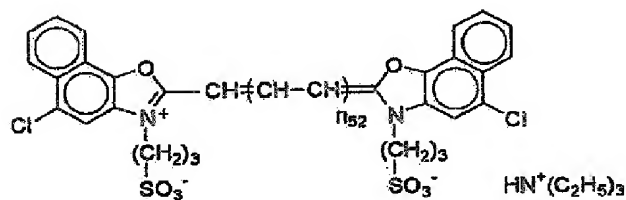
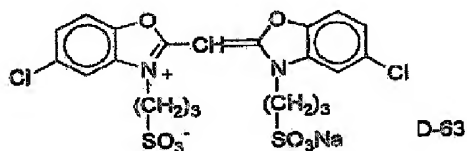
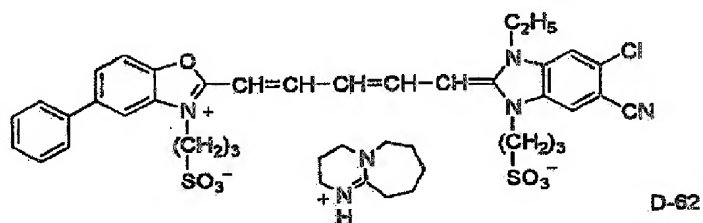
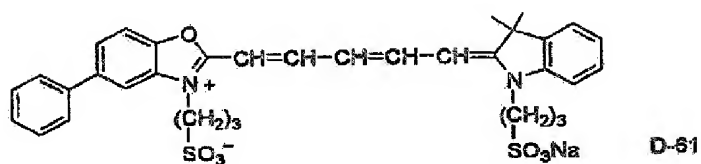
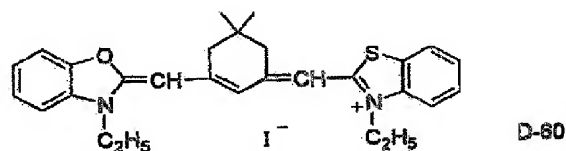
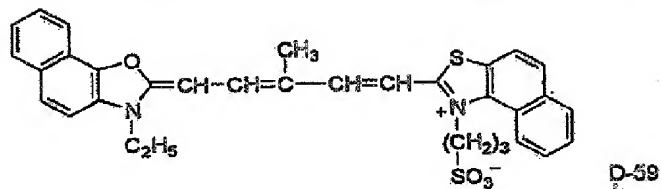
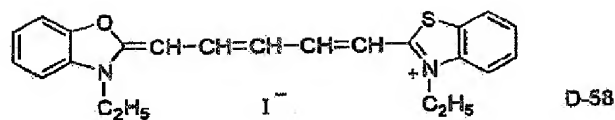
【0057】

【化 1 3】



【 0 0 5 8 】

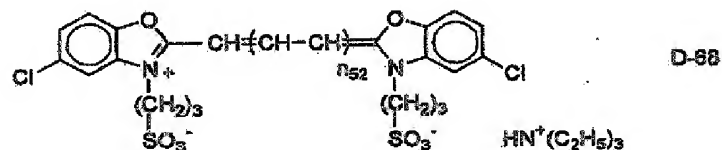
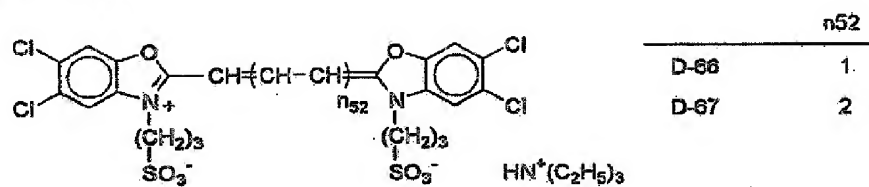
【化 14】



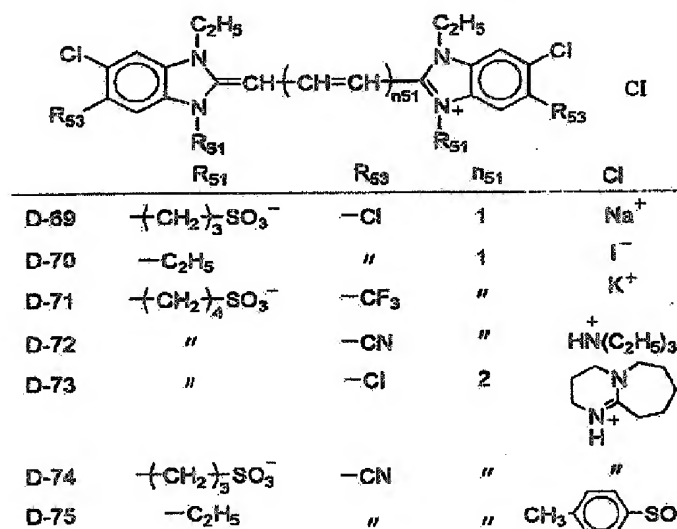
	n52
D-64	1
D-65	2

【0059】

【化 15】

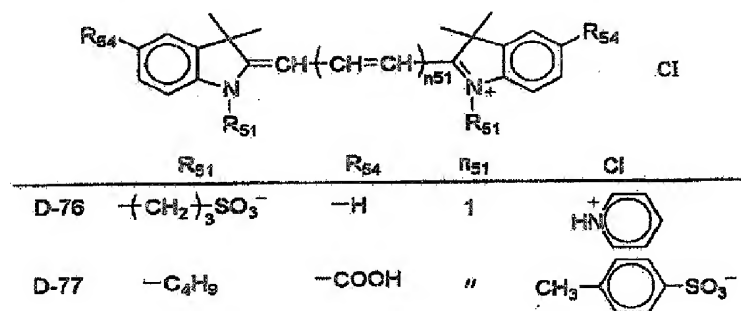


10



20

30



40

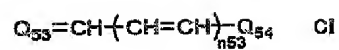
【0060】

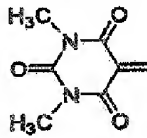
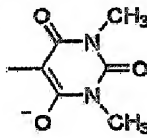
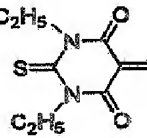
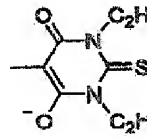

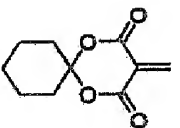
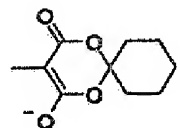
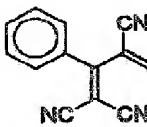
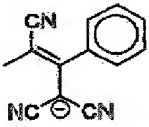
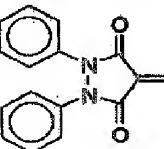
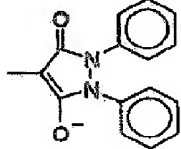
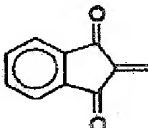
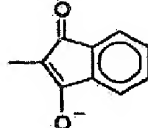
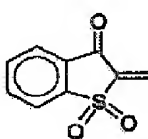
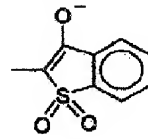
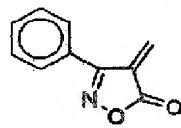
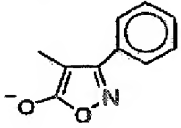
【化 16】

	$Q_{51}-CH-CH=Q_{52}$		n_{51}
	Q_{51}	Q_{52}	
D-78			1
D-79			2
D-80			2
D-81		"	2
D-82			3
D-83			3
D-84			3
D-85			2

【0061】

[化 17]

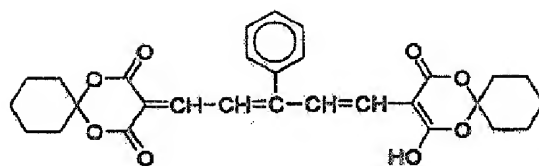


	Q_{53}	Q_{54}	n_{53}	Cl	
D-86			2	H^+	10
D-87			1		
D-88	"	"	2	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	
D-89			2	H^+	20
D-90			1	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	
D-91			2	H^+	
D-92			2	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	40
D-93			2	"	
D-94			2	H^+	

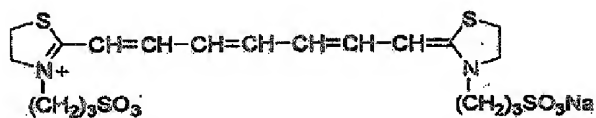
[0062]

【化 18】

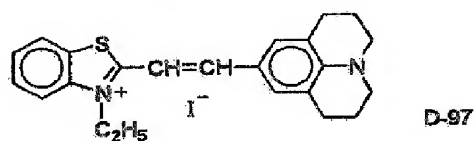
D-95



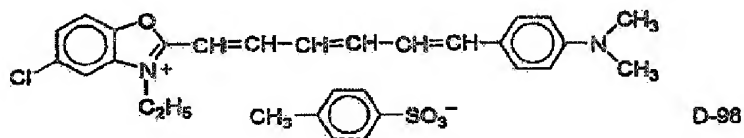
D-96



10

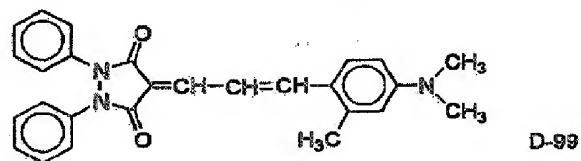


D-97



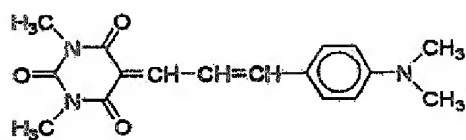
D-98

20



D-99

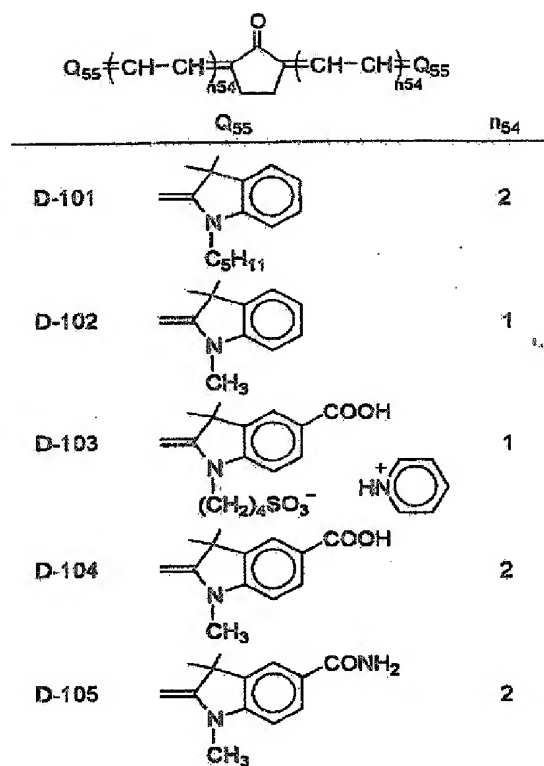
D-100



30

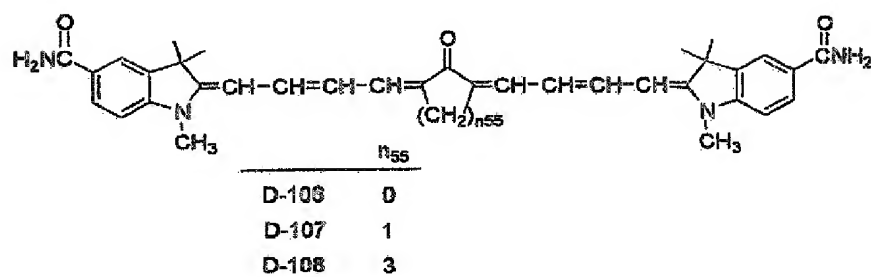
【0088】

【化 1 9】



10

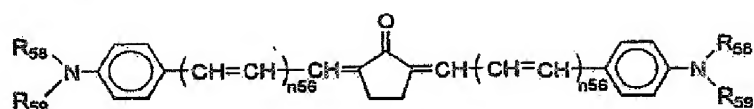
20



30

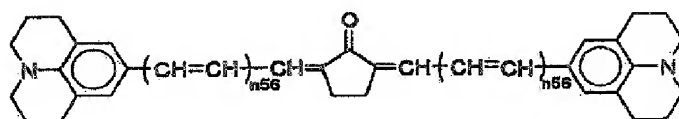
【0064】

【化 20】



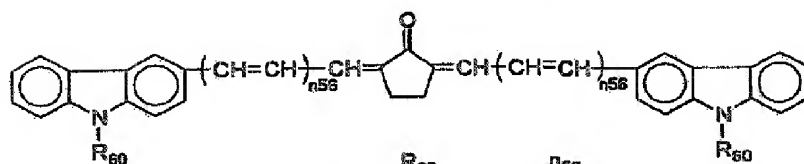
	R ₅₈	R ₅₉	n ₅₆
D-109	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	0
D-110	-CH ₃	-CH ₃	1
D-111	"	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	4
D-112	"	-CH ₃	2
D-113	"	-CH ₂ COOH	"
D-114	"	-CH ₃	3
D-115			2

10



	n ₅₆
D-116	1
D-117	2
D-118	3

20



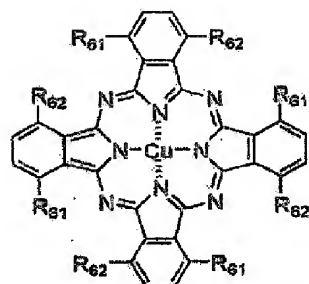
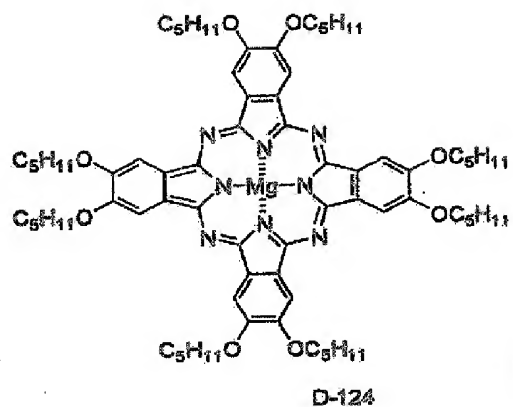
	R ₆₀	n ₅₆
D-119	-C ₂ H ₅	0
D-120	"	1
D-121	"	2
D-122	-CH ₂ COOH	"
D-123	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	"

30

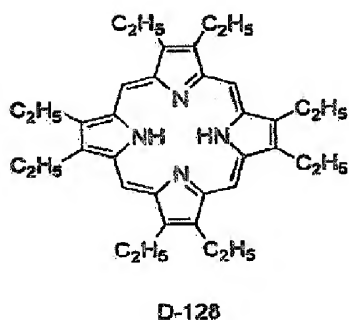
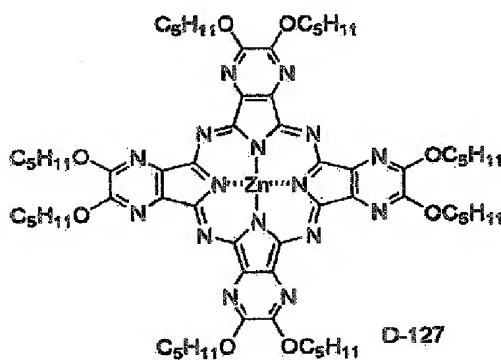
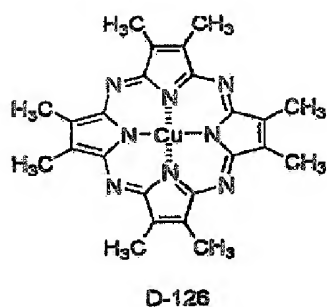
40

【0065】

【化 21】



R_{61}/R_{62} どちらかH、
 どちらか $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (mixture)



【0086】

本発明の化合物は、分子間会合状態を取るのであれば、溶液状態で使用されても膜状態で使用されても良い。

【0087】

本発明の化合物は、分子間会合状態にて2光子吸収断面積 δ が1000GM以上である化合物であることが、材料に用いる際の高感度化や記録速度向上、記録時のレーザー小型化等の点で好ましく、8000GM以上であることがより好ましく、5000GM以上であることがさらに好ましい。なお、2光子吸収断面積の値は下記実施例に示した測定方法にて当社にて評価した値を用いる。

さらに、本発明の化合物に、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴2光子吸収を誘起することが好ましく、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長でかつ400～1000nmのレーザー光を照射して非共鳴2光子吸収を誘起することが、2光子吸収(3次元)光記録材料等に用いる際の記録密度の点等で好ましく、400～800nmのレーザー光を照射して非共鳴2光子吸収を誘起することが、さらに好ましい。

10

また、本発明の化合物は分子間会合状態にて2光子発光することが好ましく、該化合物の有する線形吸収帯よりも長波長のレーザー光を照射して非共鳴2光子吸収を誘起し、生成した励起状態から発光することがより好ましい。

【0088】

本発明の化合物は3光子以上の非共鳴多光子吸収及び非共鳴多光子発光を起こしてもよい。

【0089】

本発明の化合物は、分子間会合状態にて、光記録材料に含まれることが好ましく、2光子吸収3次元光記録材料、2光子吸収3次元ボリュームディスプレイ材料、2光子吸収光造形組成物に含まれることがより好ましい。また2光子造影や2光子フォトダイナミックセラピー(PDT)、アップコンバージョンレーザー等へ応用することができる

20

【0070】

【実施例】

以下に、本発明の具体的な実施例について実験結果を基に説明する。勿論、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0071】

【D-27の合成】

【0072】

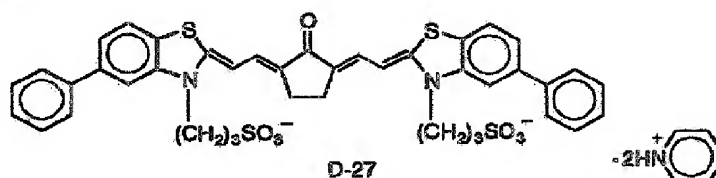
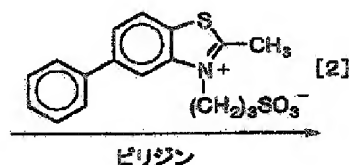
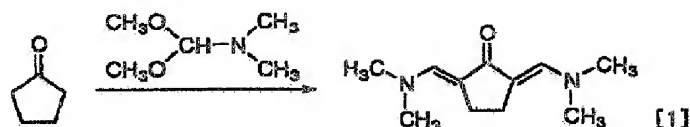
30

本発明の化合物D-27は以下の方法により合成することができる。

【0078】

【化 2 2】

D-27の合成例



【0074】

シクロペンタノン 88.69 (0.4mol)、DBN2ml、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 400g を 6 日間還流した。濃縮後アセトンを加えて冷却して結晶を口別し、冷アセトンで洗浄し、[1]の結晶 82.49 (収率 42%) を得た。

【0075】

[1] 0.789 (4mmol)、4級塩[2] 2.789 (8mmol)、ピリジン 20ml を窒素雰囲気下暗所にて 4 時間還流した。冷却後酢酸エチルを加えて結晶を口別し、酢酸エチルで洗浄した。結晶をメタノールに分散して口別し、目的の D-27 の深青色結晶 2.149 (収率 56%) を得た。

なお構造は NMR スペクトル、MS スペクトル、元素分析にて確認した。

【0076】

また、他の本発明の一般式 (1) で表される化合物についても D-27 の合成法や、Tetrahedron. Lett., 42 巻, 6129 頁, (2001 年) 等に記載の方法等に基づいて合成することができる。

【実施例 2】

【0077】

【D-1 の合成】

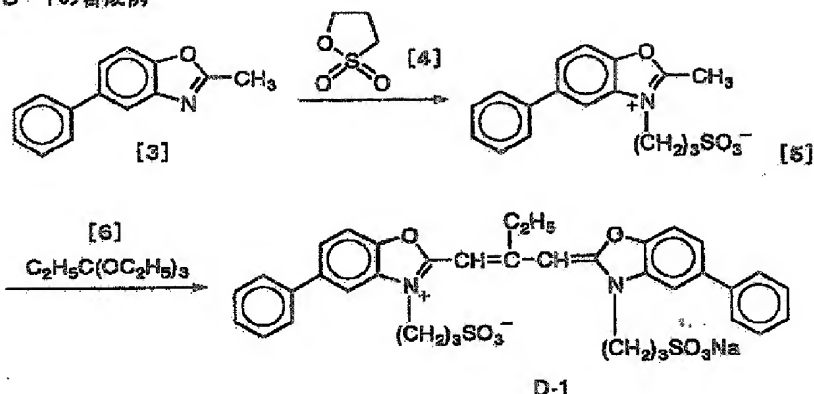
【0078】

本発明の化合物 D-1 は以下の方法により合成することができる。

【0079】

【化 28】

D-1の合成例



10

【0080】

ベンゾオキサゾール[3] 62.25g (0.2mol)、フロパンサルトン[4] 45.75g (0.375 mol) を140℃にて4時間加熱した。冷却後アセトンを加えて結晶を口別し、アセトンで洗淨して4級塩[5] 70.42g (収率85%)を得た。

20

【0081】

4級塩[5] 66.29 (0.2mol)、オルソフロビオン酸トリエチル[6] 200ml、ピリジン 200ml、酢酸80mlを120℃にて1時間加熱した。冷却後、酢酸エチルで8回アカンテション洗淨した。メタノール100mlに溶解してしたところに、酢酸ナトリウム4.09 (50mmol) /メタノール20ml溶液を添加し、生じた結晶を口別した。さらにメタノールに分散して口別し、目的のD-1の赤色結晶31.36g (収率48.4%)を得た。

なお構造はNMRスペクトル、MSスペクトル、元素分析にて確認した。

【0082】

また、他のシアニン色素、メロシアニン色素、オキサノール色素等についても、F.M. Harmer著、Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds、John&Wiley& Sons、New York、London、1964年刊、D.M. Sturmer著、Heterocyclic Compounds—Special Topics in Heterocyclic Chemistry、第18章、第14節、第482から515頁、John&Wiley&Sons、New York、London等に記載の方法等に基づいて合成することができる。

30

ただし、本発明の化合物の合成法はこれに限定されるわけではない。

【実施例8】

【0083】

【分子間会合状態の形成】

【0084】

D-1 2.89mgを水20mlに溶解し、D-1の 2×10^{-4} M水溶液(A)を調製した。一方ゼラチン2gに水198gを加え、冷水で冷やしながら30分膨潤させ、45℃にて溶解させてゼラチン1wt%水溶液(B)を調製した。

40

A 5mlとB 5mlを試験管に入れて混合して、ゼラチン0.5wt%・D-1 10^{-4} M水溶液を作成し25℃にて8時間放置した後、吸収スペクトルを測定した。同様操作をD-7、D-72についても行った。

D-1、D-7、D-72それぞれのゼラチン0.5wt%・ 10^{-4} M水溶液中の吸収 λ_{max} 、 ϵ 及び、比較としてモノマー状態での λ_{max} 、 ϵ を表1に記す。

表1より、ゼラチン水溶液系ではモノマー状態より λ_{max} は長波長化した上、吸収は非常にシャープとなって ϵ は増加しており、D-1、D-7及びD-72は明らかにゼラチン水溶液系にていわゆる分子間J会合状態を形成できていることがわかる。

50

【0085】

【表1】

表1

試料	化合物	溶媒	色素濃度	吸収 λ_{\max}	ϵ	存在状態
101	D-1	ゼラチン0.5wt%水溶液	10^{-4}M	542nm	335000	J会合
102	〃	メタノール	10^{-4}M	504	152000	モノマー
103	D-7	ゼラチン0.5wt%水溶液	10^{-4}M	481	230000	J会合
104	〃	DMSO	10^{-4}M	449	85600	モノマー
105	D-72	ゼラチン0.5wt%水溶液	10^{-4}M	601	322000	J会合
106	〃	DMSO	10^{-4}M	535	174000	モノマー

【実施例4】

【0086】

【2光子吸収断面積の評価方法】

本発明の化合物の2光子吸収断面積の評価は、M. A. Albota et al., Appl. Opt. 1998年、37巻、7852頁、記載の方法を参考に行った。2光子吸収断面積測定用の光源には、Ti:sapphireパルスレーザー（パルス幅：100fs、繰り返し：80MHz、平均出力：1W、ピークパワー：100kW）を用い、700nmから1000nmの波長範囲で2光子吸収断面積を測定した。また、基準物質としてローダミンBおよびフルオレセインを測定し、得られた測定値をC. Xu et al., J. Opt. Soc. Am. B 1996年、13巻、481頁、に記載のローダミンBおよびフルオレセインの2光子吸収断面積の値を用いて補正することで、各化合物の2光子吸収断面積を得た。2光子吸収測定用の試料には、実施例8で作成したゼラチン0.5wt%・D-1、D-7、D-72、 10^{-4}M 水溶液（分子間J会合状態、試料101、103、105）及びそれらの比較としてモノマー状態の溶液（試料102、104、106）を用いた。

【0087】

本発明の化合物の分子間会合状態及びその比較モノマー状態の2光子吸収断面積を上記方法にて測定し、得られた結果をGM単位で表2に示した（ $1\text{GM} = 1 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s} / \text{Photon}$ ）。なお、表中に示した値は測定波長範囲内の2光子吸収断面積の最大値である。

【0088】

【表2】

表2

試料	化合物	溶媒	存在状態	2光子吸収断面積/GM	評価波長	備考
101	D-1	ゼラチン0.5wt%水溶液	J会合	6280	720nm	本発明
102	〃	メタノール	モノマー	891	720	比較例
103	D-7	ゼラチン0.5wt%水溶液	J会合	280	740	本発明
104	〃	DMSO	モノマー	19	840	比較例
105	D-72	ゼラチン0.5wt%水溶液	J会合	6260	780	本発明
106	〃	DMSO	モノマー	270	740	比較例

【0089】

表2より、分子間会合状態とすることにより、モノマー状態に対して格段に大きい2光子吸収断面積が得られることが明らかである。また、特に、ベンゾオキサゾール環及びベンゾイミダゾール環を有する化合物にて2光子吸収断面積が顕著に大きいことも明らかである。

【実施例5】

【0090】

[2光子発光強度の評価方法]

【0091】

実施例2の試料101に、Ti:Sapphireパルスレーザー720nmを照射し非共鳴2光子発光スペクトルを測定した。得られた発光スペクトルの面積から非共鳴2光子発光強度を求めた。

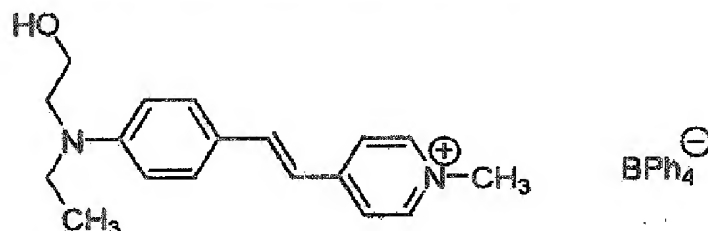
【0092】

比較試料1：強い2光子発光を発する化合物として国際公開第97/09048 (WO 9709048) 号に記載の化合物 (下記化合物) 0.0059gを100mLのアセトニトリルに溶解させて 1×10^{-4} Mの溶液を調製した。

【0093】

【化24】

比較化合物：WO9709043記載の“dye1”



20

【0094】

比較試料1に、Ti:Sapphireパルスレーザー1000nmを照射し、非共鳴2光子発光スペクトルを測定した。得られた発光スペクトルの面積 (非共鳴2光子発光強度) を、比較試料1の値を1としたときの相対比を表8に示した。

【0095】

【表8】

表3

試料	化合物	非共鳴2光子発光強度
試料	D-1	5.8
比較試料1	WO9709043 記載の“dye 1”	1

40

【0096】

表8に示したように、従来の材料をはるかに凌駕する良好な特性が得られた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 F 1/08	C 0 7 F 1/08	C
C 0 7 F 3/02	C 0 7 F 3/02	Z
C 0 7 F 3/06	C 0 7 F 3/06	
C 0 9 K 11/06	C 0 9 K 11/06	
G 0 2 F 1/361	G 0 2 F 1/361	

(72)発明者 滝沢 裕雄

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フィルム株式会社内

(72)発明者 谷 武晴

神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2K002 AB12 BA01 CA05 HA18

4C056 AA01 AB01 AC02 AD03 AE03

4H006 AA01 AA03 AB92 BJ50 BN20 BR70 BU42 BU46 BU50 NB00

4H048 AA01 AA03 AB92 VA32 VA56 VA60 VA66 VB10